

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11043327 A**

(43) Date of publication of application: **16.02.99**

(51) Int. Cl

C01G 23/053

B01J 21/06

B01J 35/02

B01J 37/02

C01B 13/32

(21) Application number: **09231172**

(22) Date of filing: **27.08.97**

(30) Priority: **30.08.96 JP 08230776**
27.05.97 JP 09137192

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(72) Inventor: **OMORI MASAHIRO**
HAMANAKA TADASHI
NAKAMURA HIDENORI
MURASE NORIKO

(54) **TITANIUM OXIDE PARTICLE, ITS WATER
DISPERSING SOL, COATED FILM AND THEIR
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a water dispersion titanium oxide sol capable of preparing a thin film of titanium oxide excellent in photocatalytic action, transparency, adhesivity to a substrate, etc., and the thin film.

SOLUTION: This water dispersing titanium oxide sol contains 50-10,000 ppm calculated as a chlorine element

of chlorine ion or comprises brookite type titanium oxide particles having $\leq 0.5 \mu\text{m}$ electric particle diameter and $\geq 20 \text{ cm}^2/\text{g}$ specific surface area. The former sol is obtained by hydrolyzing titanium tetrachloride to form a water dispersion titanium oxide sol, adjusting chlorine ion in the sol to 50-10,000 ppm calculated as chlorine element by dechlorination, etc. The latter sol is obtained by adding titanium tetrachloride to hot water at 75-100°C and hydrolyzing at 75°C to the boiling point of the solution.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43327

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 1 G 23/053		C 0 1 G 23/053
B 0 1 J 21/06	Z A B	B 0 1 J 21/06 Z A B
35/02		35/02 J
37/02	3 0 1	37/02 3 0 1 D
C 0 1 B 13/32		C 0 1 B 13/32
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-231172

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月27日

(31) 優先権主張番号 特願平8-230776

(32) 優先日 平8(1996) 8月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-137192

(32) 優先日 平9(1997) 5月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 大森 将弘

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 濱中 忠

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中村 英則

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

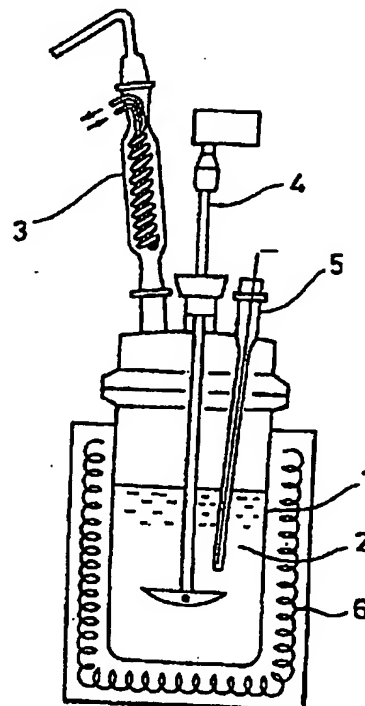
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン粒子、その水分散ゾル、薄膜及びそれらの製造法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒作用、透明性、基材との密着性等に優れた酸化チタンの薄膜を得ることが可能な水分散酸化チタンゾル、その薄膜を提供すること。

【解決手段】 塩素イオンを塩素元素として50～10,000ppm含有させた水分散酸化チタンゾル、又は平均粒子径が0.5μm以下で比表面積が20m²/g以上のブルーカイト型酸化チタン粒子が分散した水分散酸化チタンゾル。前者のゾルは四塩化チタンの加水分解により水分散酸化チタンゾルを生成させ、該ゾル中の塩素イオンを塩素元素として50～10,000ppmになるように脱塩素等により調整することにより得られる。後者のゾルは75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、75℃～溶液の沸点までの温度で加水分解することにより得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素イオンを塩素元素として50～10,000ppm含む水分散酸化チタンゾル。

【請求項2】 酸化チタンが平均粒径0.01～0.1μmの結晶質である請求項1に記載の水分散酸化チタンゾル。

【請求項3】 平均粒子径が0.5μm以下で比表面積が20m²/g以上のブルーカイト型酸化チタン粒子が分散した水分散酸化チタンゾル。

【請求項4】 塩素イオンを塩素元素として50～10,000ppm含む請求項3に記載の水分散酸化チタンゾル。

【請求項5】 酸化チタン含有量が0.05～10モル/リットルである請求項1～4に記載の水分散酸化チタンゾル。

【請求項6】 水溶性高分子を10～10,000ppm含む請求項1～5に記載の水分散酸化チタンゾル。

【請求項7】 接着剤を酸化チタンに対し酸化珪素換算で1～50重量%含む請求項1～6記載の水分散酸化チタンゾル。

【請求項8】 接着剤がアルキルシリケートである請求項7記載の水分散酸化チタンゾル。

【請求項9】 平均粒子径が0.5μm以下で比表面積が20m²/g以上であるブルーカイト型酸化チタン粒子。

【請求項10】 ブルーカイト型酸化チタンのエネルギーギャップが3.23eV以上である請求項3～9に記載の水分散酸化チタンゾル又は酸化チタン粒子。

【請求項11】 請求項1～8又は10に記載のゾルを用いて基材表面に形成した酸化チタン薄膜。

【請求項12】 基材がセラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材のいずれかである請求項11に記載の酸化チタン薄膜。

【請求項13】 基材がセラミックス、金属、ガラス等の耐熱性物質であり、酸化チタン薄膜が焼成したものである請求項11に記載の酸化チタン薄膜。

【請求項14】 四塩化チタンの加水分解により水分散酸化チタンゾルを生成させ、該ゾル中の塩素イオンを塩素元素として50～10,000ppmに調整することを特徴とする水分散酸化チタンゾルの製造法。

【請求項15】 75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、75℃～溶液の沸点の温度範囲で加水分解することを特徴とするブルーカイト型酸化チタン粒子の水分散ゾルの製造法。

【請求項16】 請求項15の酸化チタン粒子の水分散ゾルを濾過、乾燥することを特徴とするブルーカイト型酸化チタン粒子の製造法。

【請求項17】 四塩化チタンの加水分解を反応槽に還流冷却器を設置して行なう請求項14又は15に記載の水分散酸化チタンゾルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水分散酸化チタンゾル、該ゾルを用いてセラミックス、プラスチック等の基材に形成した酸化チタンの薄膜、特定の酸化チタン粒子及び水分散酸化チタンゾルの製造法に関する。この酸化チタン薄膜は透明性にして光触媒作用に優れ、また基材との密着性が良好なものである。

【0002】

10 【従来の技術】 二酸化チタン（以下、酸化チタンと称す）にはアナターゼ、ブルーカイト、ルチル型の3つの結晶相の存在が知られている。四塩化チタンと酸素等の混合燃焼方法で製造する気相法の場合において、最も低温で生成し安定なのがアナターゼ型である。これに熱処理を施し焼成していくと816～1040℃でブルーカイト型、それ以上の温度域ではルチル型構造の酸化チタンが得られる（理化学辞典第3版、P.514～515）。

20 【0003】 また、液相法では例えば、舟木 好右衛門、工業化学 第59巻、第11号、P.1295らにより四塩化チタン水溶液の加水分解により生成する酸化チタンの結晶相について詳細に報告している。これによると、主として高濃度液中からはルチル型が、低濃度側からはアナターゼ型の酸化チタンが生成すると結論づけている。そして液相中ではブルーカイト型でしかも微粒子の酸化チタンの生成は不可能であったと述べている。これら報告から今までブルーカイト型の酸化チタンを液相法で安定的に製造することは困難であった。上記したように気相法による酸化チタンを高温で熱処理すればブルーカイト型酸化チタンになるが、熱処理するため粒子が成長するので、微細な粒子でブルーカイト型結晶のものを得ることは従来難しかった。

30 【0004】 一方、酸化チタンゾルの生成方法に関しては、結晶性或いはアモルファスの酸化チタン粒子を分散媒に分散させるか、分散媒中にチタンアルコキシド、硫酸チタン、四塩化チタンなどの酸化チタンの前駆体を混入させ中和、加水分解などの方法によりゾルを形成させることが一般的である。酸化チタンゾルは酸化チタン粉末の製造に用いられ、あるいはゾルをガラスやプラスチック等に塗布し、酸化チタンの薄膜をそれらの表面に形成したりするのに用いられている。酸化チタンは光半導体であり、粒子径が小さくなれば透明性が生じ、かつ光触媒機能が向上することが知られている。酸化チタンの光触媒機能については近年、盛んに研究開発が行われている。この光触媒の利用方法には有害物質の除去による防汚、アンモニアなどの悪臭ガスの脱臭、細菌類の殺菌などがあるが、その利用目的により酸化チタンの形態は、バルク粒子、薄膜、ゾルと様々である。この光触媒機能はさらに透明性を付加しようとする場合はもっぱら薄膜にされる場合が多い。そのために酸化チタンはゾ

ルの形で薄膜生成材料として使用される。

【0005】酸化チタンの光触媒能力に関しては、ルチル型よりもアナターゼ型の方が能力が大きいことが認められている。その理由は、両者のエネルギーギャップによるものであり、ルチル型が3.02 eV、アナターゼ型が3.23 eVと約0.2 eVの差があることによる（セラミックス31（1996）No.10、P.817）。このエネルギー差から高エネルギーギャップを持つアナターゼ型酸化チタンが光半導体として好んで用いられている。しかし、ブルーカイト型に関して言えば、今までに単体物質そのものを取り出した例が少なく、その上光半導体（光触媒）として用いることのできるような高比表面積を持つ微粒子として得ることは従来は高温での製造のため粒子が焼結してしまい不可能であった。

【0006】薄膜の利用形態として最近照明器具、例えば蛍光灯のガラス管やそのカバーに酸化チタンゾルを塗布して薄膜を形成し、光触媒作用により上記ガラス管やカバーに油煙等の有機物が付着した場合、それを分解し、ガラス管やカバーの汚れを防止する方法が提案されている。しかし、前記した方法で得られたゾルを用いて薄膜を形成した場合、透明性の高い薄膜とすることが可能であるものは少なく、特にブルーカイト型酸化チタン薄膜を照明器具等の光触媒に用いたものは従来知られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】酸化チタン薄膜をガラス、プラスチック、その他の基材に形成して光触媒として利用する場合、その薄膜は触媒活性が高いことが要求される。光触媒作用は粒子表面での反応であるため高活性を持たせるには粒子が高い表面積をもつ微粒子であること、また結晶性が良いことが好ましい。さらに照明器具等に薄膜を形成する場合には薄膜は透明性であることが必要である。透明性をよくするためにも酸化チタンは触媒活性の場合と同様に微粒子であり、かつ単分散であるものが望ましい。こうした問題に対しては、従来はもっぱらアナターゼ型の酸化チタンを微細化することに対応していた。また酸化チタン薄膜を基材に形成する場合、薄膜と基材との密着性をよくし、容易に薄膜が剥離しないようにしなければならない。

【0008】従来の四塩化チタンを加水分解する方法では、粒子径が非常に小さい微粒子で、かつ結晶性がよく、薄膜にしたとき透明性がよい酸化チタンゾルをつくるのが困難であった。チタンアルコシド化合物の加水分解ではゾル中の酸化チタンは非常に小さい微粒子となるなど粉体特性としては優れているが、ゾル中にアルコールが含まれ、薄膜にして焼成する場合爆発などの安全上の問題がある。また、爆発を防ぐには防爆の大型設備が必要となり、経済的に不利である。またチタンアルコシド化合物は四塩化チタンに比べ非常に高価である。本発明は水分散酸化チタンゾルを各種の基材に塗布し、基

材表面に酸化チタンの薄膜を形成した場合、薄膜が光触媒機能及び透明性に優れ、かつ薄膜と基材との密着性が良好となる酸化チタンゾル及び微細なブルーカイト型酸化チタン粒子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸化チタンゾルから形成された酸化チタンの薄膜について種々研究した結果、酸化チタンゾル中に含まれる塩素イオンが薄膜の透明性、基材と薄膜との密着性等に関与し、特定の塩素イオン濃度の酸化チタンゾルがこれらの特性をよくすること及び酸化チタンの光触媒機能についてエネルギーギャップの大きいブルーカイト型が特に優れていることを知見し本発明に至った。

【0010】本発明は基本的には以下の発明からなる。

(1) 塩素イオンを塩素元素として50～10,000 ppm含む水分散酸化チタンゾル。

(2) 平均粒子径が0.5 μm以下で比表面積が20 m²/g以上のブルーカイト型酸化チタン粒子が分散した水分散酸化チタンゾル。

(3) 接着剤を含む上記(1)又は(2)記載の水分散酸化チタンゾル。

(4) 平均粒子径が0.5 μm以下で比表面積が20 m²/g以上であるブルーカイト型酸化チタン粒子。

(5) 上記(1)～(3)の水分散酸化チタンゾルを用いて基材表面に形成した酸化チタン薄膜。

(6) 四塩化チタンの加水分解により水分散酸化チタンゾルを生成させ、該ゾル中の塩素イオンを塩素元素として50～10,000 ppmに調整することを特徴とする水分散酸化チタンゾルの製造法。

(7) 75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、75℃～溶液の沸点の温度範囲で加水分解することを特徴とするブルーカイト型酸化チタン粒子の水分散ゾルの製造法。

(8) 上記(7)の酸化チタン粒子の水分散ゾルを濾過、乾燥することを特徴とするブルーカイト型酸化チタン粒子の製造法。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の水分散酸化チタンゾルの第1は該ゾルから形成した薄膜が光触媒機能に優れるばかりでなく、特に基材との密着性、透明性を高めたもので、その水分散酸化チタンゾルには塩素イオンが塩素元素として50～10,000 ppm、好ましくは100～4,000 ppm含まれている。四塩化チタンを加水分解して水分散酸化チタンゾルを得る方法では反応により塩化水素が生成する。そしてゾル中では殆ど塩素イオンと水素イオンに解離している。一般的にはこの塩化水素は加熱下の加水分解反応において多くは系外に逸出される。またゾルに塩化水素が含まれているとゾルから酸化チタン粉末を得たり、あるいは酸化チタン薄膜を得る場合にも種々の障害が発生すると考えられ、加水分解反

応でゾル中に塩化水素がある程度以上残留した場合は脱塩素処理してできるだけゾル中に塩化水素は含まれないようにするのが普通であった。しかし、従来はこのゾル中の塩素イオンが酸化チタンの薄膜特性に及ぼす影響について考慮されたことはなく、この観点からゾル中の塩素イオンを制御する技術は存在しなかった。

【0012】水分散酸化チタンゾルにおいて、含有する塩素イオンが塩素元素として50ppm未満では基材に形成した酸化チタン薄膜の基材との密着性が十分でない。特に薄膜を焼成した場合に塩素イオンが50ppm以上含むか否かによりこの密着性に差異が現れる。本発明ではこの密着性は薄膜の基材からの剥離強度及び薄膜の硬度で表わされる。逆にゾル中の塩素イオンが多くなり、塩素元素として10,000ppmを越えると薄膜の透明性が劣る。上記の範囲において特に好ましい範囲は100~4,000ppmである。

【0013】上記の塩素イオンの作用については定かでないが、酸化チタンゾル中において酸化チタン粒子の粒子間の電気的な反発が多くなるので、粒子の分散性が良好となることにより透明性及び剥離強度等にこのような結果がもたらされたものと推定される。水分散酸化チタンゾルの酸化チタン粒子は細かい方が酸化チタン薄膜の光触媒作用が高まり、また透明性もよくなる。また触媒作用の点から結晶質であることが好ましい。しかし、あまり細かい酸化チタン粒子を得ることは製造上の困難を伴うので、ゾル中の酸化チタン粒子は平均粒径で0.01~0.1 μ mの範囲が好ましい。

【0014】本発明の水分散酸化チタンゾルの第2は、該ゾルから形成された薄膜の光触媒機能及び透明性を高めたもので、平均粒径が0.5 μ m以下、好ましくは0.01~0.1 μ mで、比表面積が20m²/g以上のブルーカイト型酸化チタン粒子が水に分散したゾルである。このブルーカイト型酸化チタン粒子はエネルギーギャップが3.23eV以上である。酸化チタンの粒子径に関していえば、酸化チタン薄膜の透明性を高めるためゾル中の酸化チタン粒子は平均粒径が0.5 μ m以下、より好ましくは0.01~0.1 μ mの単分散であることが好ましい。比表面積が大きくても、ゾル中で1次粒子が凝集している場合は塗布して薄膜とした時に透明にはならない。

【0015】従来はブルーカイト型を得るには、前述したようにアナターゼ型酸化チタンの熱処理による方法しかなく、熱処理により得られたブルーカイト型酸化チタン粒子を薄膜としようとする場合は、粒子径が熱処理による焼結により大きく成長しているので薄膜形成用としては全く使用されなかった。このブルーカイト型酸化チタンが水に分散したゾルにも前記同様塩素イオンを塩素元素として50~10,000ppm含めることができる。これによってゾルから形成された薄膜は触媒機能に優れるばかりでなく、基材との密着性も高まる。上記の

第1及び第2の発明のゾルにおいて、ゾル中の酸化チタン粒子の濃度が高過ぎると粒子が凝集し、ゾルが不安定になる。また酸化チタン粒子の濃度が低過ぎると、例えば薄膜形成の際ゾルの塗布工程に時間がかかるなどの問題が生じる。これらのことから水分散酸化チタンゾル中の酸化チタン粒子の濃度(含有量)は0.05~10モル/リットルが特に適する。

【0016】本発明の水分散酸化チタンゾルは、これを濾過、水洗、乾燥することにより酸化チタン粒子を得ることができる。ブルーカイト型酸化チタンのゾルから得られる粒子は平均粒径が5 μ m以下、好ましくは0.01~0.1 μ mで、比表面積が20m²/g以上である。そしてエネルギーギャップは3.23eV以上である。また水分散酸化チタンゾルを薄膜形成に用いる場合、塗膜の成膜性を高めるためにゾルに水溶性高分子を少量、例えば10~10,000ppm程度添加することが好ましい。水溶性高分子としてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、CMC、澱粉などが好適である。

【0017】本発明の水分散酸化チタンゾルを各種の材料、成形体等の基材に塗布し、基材の表面に酸化チタン薄膜を形成することができる。基材としてはセラミックス、ガラス、金属、プラスチック、木材、紙等殆ど制限なく対象とすることができる。基材をアルミナ、ジルコニア等からなる触媒担体とし、これに酸化チタン薄膜の触媒を担持して触媒として使用することもできる。また蛍光灯等の照明器具のガラスやそのプラスチックカバー等を基材としてこれに酸化チタン薄膜を形成すれば薄膜は透明であり、かつ光触媒作用を有するので光を遮蔽することなく油煙等の有機物を分解することができ、ガラスやカバーの汚れを防止するのに有効である。また建築用ガラスや壁材に酸化チタン薄膜を形成すれば同様に汚れを防止することが可能になるので、高層ビルなどの窓材や壁材に用いることができ、清掃作業を必要となくなるためビル管理コスト削減に役立つ。水分散酸化チタンゾルを基材に塗布するには基材をゾル中に浸漬する方法、基材にゾルをスプレーする方法、ゾルを刷毛で基材に塗布する方法などが採用される。ゾルの塗布量は液状の厚さにして0.01~0.2mmが適当である。塗布後乾燥して水分を除去すれば薄膜が得られ、このままでも触媒等の用途に供することができる。

【0018】基材が金属やセラミックス、例えばガラス等の耐熱性である場合は酸化チタン薄膜を形成後焼成することができ、これによって薄膜は一層強く基材に密着し、薄膜の硬度も上る。この焼成温度は200℃以上が好ましい。焼成温度の上限には特に制限はなく、基材の耐熱性に応じて定めればよいが、あまり温度を高くしても薄膜の硬度や基材との密着性は増さないで800℃位迄が適当である。また、ブルーカイト型酸化チタンの場合は、その結晶形を維持するには700℃以下の温度

で焼結するのがよい。焼成の雰囲気は特に制限されず、大気中でよい。焼成時間は特に制限はなく、例えば1～60分の範囲で行えばよい。焼成によって得られる酸化チタン薄膜の厚さは、前記の塗布量の場合0.05～1.0 μ m位である。また、本発明の透明薄膜をより強固で基材に対する接着力を高めるために、適当な接着剤を水分散酸化チタンゾルに添加することもできる。例えば、アルキルシリケートなどの有機シリカ化合物が好適である。添加量は本発明の酸化チタンゾル中の酸化チタンに対しSiO₂換算にして1～50重量%程度でよい。添加量が1重量%未満であると、接着剤の添加効果が低い。また、50重量%を越えると、基材に対する接着強度は非常に強固になるが、酸化チタン粒子が接着剤に完全にくままれてしまい光触媒能力が消失してしまうので好ましくない。この場合の接着剤は、接着剤の性質により成膜直前に混入するかあらかじめゾルに混合した状態にするか選択すればよく、どちらでも本発明の効果には何ら問題はない。この接着剤を含む薄膜は焼成しなくてもよいが焼成することもできる。

【0019】本発明による酸化チタンゾルを用いて製造される酸化チタン薄膜は共通して結晶性であること、酸化チタン微粒子が非常に微細な粒子であること、不純物を含んでいないこと、さらにこの酸化チタン微粒子が1次粒子に限りなく近く分散していることから光触媒能力及び透明性が高く、特に酸化チタンがブルーカイト型である場合一層触媒能力が高い。

【0020】次にゾルの製造法の発明について説明する。本発明の第1の水分散酸化チタンゾルは前記した量の塩素イオンが含まれていればよく、その製法は特に限定されない。例えばチタンのアルコキシド化合物を加水分解し、アルコールを少量含む水分散酸化チタンゾルを得、これにHClを加え、塩素イオン濃度を前記の範囲とすることも可能である。しかし、加水分解により塩化水素が生成する四塩化チタンを用いることが好ましい。第2の発明は四塩化チタンを特定の条件で加水分解することにより得られる。これらの加水分解において生成する塩化水素は反応槽からの逸出を防止し、できるだけゾル中に残留させることが好ましい。発生する塩化水素を逸出させながら四塩化チタンの加水分解を行なうとゾル中の酸化チタンは粒子径が小さくなり、また結晶性もよくない。

【0021】加水分解により発生する塩化水素は完全に逸出が防止されていなくても抑制されておればよい。またその方法も抑制できるものであれば特に限定されず、例えば加圧することによっても可能であるが、最も容易にして効果的な方法は加水分解の反応槽に還流冷却器を設置して加水分解を行う方法である。この装置を図1に示す。図において1が四塩化チタンの水溶液2を充填した反応槽で、これに還流冷却器3が設置されている。4は攪拌機、5は温度計、6は反応槽を加熱するための装

置である。加水分解反応によって水及び塩化水素の蒸気が発生するが、その大部分は還流冷却器により凝縮し、反応槽に戻されるので反応槽から外に塩化水素が逸出することは殆どない。

【0022】加水分解する四塩化チタン水溶液中の四塩化チタンの濃度は低過ぎると生産性が悪く、生成する水分散酸化チタンゾルから薄膜を形成する際に効率が低く、また濃度が高過ぎると反応が激しくなり、得られる酸化チタンの粒子が微細になり、かつ分散性も悪くなるために透明薄膜形成材としては適さない。従って加水分解により酸化チタンの濃度の高いゾルを生成させ、これを多量の水で希釈して前記したような酸化チタンの濃度0.05～10モル/リットルに調整する方法は好ましくない。ゾルの生成時において酸化チタンの濃度が前記の範囲にするのがよく、そのためには加水分解される四塩化チタン水溶液中の四塩化チタンの濃度は前記した生成する酸化チタンの濃度と大差ない値、即ちほぼ0.05～10モル/リットルとすればよく、必要な後の工程で少量の水の添加もしくは濃縮することで濃度を0.05～10モル/リットルに調整してもよい。

【0023】加水分解における温度は50℃以上、四塩化チタン水溶液の沸点迄の範囲が好ましい。50℃未満では加水分解反応に長時間を要する。加水分解は上記の温度に昇温し、10分から12時間程度保持して行われる。この保持時間は加水分解の温度が高温側にある程短くてよい。四塩化チタン水溶液の加水分解は四塩化チタンと水との混合溶液を反応槽中で所定の温度に加熱してもよく、また水を反応槽中で予め加熱しておき、これに四塩化チタンを添加し、所定の温度にしてもよい。この加水分解により一般的にはブルーカイト型にアナターゼ型及び/又はブルーカイト型が混合した酸化チタンが得られる。その中でブルーカイト型の酸化チタンの含有率を高めるには水を反応槽で予め75～100℃に加熱しておき、これに四塩化チタンを添加し、75℃～溶液の沸点の温度範囲で加水分解する方法が適する。その方法によって生成する全酸化チタンのうちブルーカイト型の酸化チタンを70重量%以上とすることが可能である。

【0024】加水分解における四塩化チタン水溶液の昇温速度は早い方が得られる粒子が細くなるので、好ましくは0.2℃/min以上、さらに好ましくは0.5℃/min以上である。この方法によってゾル中の酸化チタン粒子は平均粒径が0.5 μ m以下、好ましくは0.01～0.1 μ mの範囲の結晶性のよいものとなる。本発明の水分散酸化チタンゾルの製造方法はバッチ式に限らず、反応槽を連続槽にして四塩化チタンと水を連続投入しながら、投入口の反対側で反応液を取り出し、引き続き脱塩素処理するような連続方式も可能である。生成したゾルは第1の発明においては脱塩素処理やあるいは支障ない範囲で水の添加、脱水等により塩素イ

オンが50~10,000ppmになるように調整する。また第2発明においても必要により前記同様塩素イオンを50~10,000ppmに調整することができる。

【0025】脱塩素処理は一般の公知手段でよく電気透析、イオン交換樹脂、電気分解などが可能である。脱塩素の程度はゾルのpHを目安にすればよく、塩素イオンが50~10,000ppmの場合、pHは約5~0.5、好ましい範囲である100~4,000ppmの場合、pHは約4~1である。本発明の水分散ゾルに有機溶媒を加え、水と有機溶媒の混合物に酸化チタン粒子を分散させることもできる。本発明の水分散酸化チタンゾルから酸化チタンの薄膜を形成する場合、加水分解反応で生成したゾルをそのまま用いるのが好ましく、このゾルから酸化チタンの粉末を製造し、これを水に分散し、ゾルにして用いることは好ましい方法ではない。酸化チタンの粒子は表面活性が高く、微粒子になればなるほど活性度が上昇するため水への分散は非常に困難になる、すなわち凝集体となってしまう、これからつくられた薄膜は透明性に劣り、光触媒作用も低下するからである。

【0026】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

(実施例1~6) 四塩化チタン(純度99.9%)に水を加え、四塩化チタン濃度が0.25モル/リットル(酸化チタン換算2重量%)となるように溶液を調整した。この時、水溶液の液温が50℃以上に上昇しないように氷冷など適当な冷却装置を設けた。次に、この水溶液1リットルを図1に示す還流冷却器付きの反応槽に装入し、沸点付近(104℃)まで加熱し、60分間保持して加水分解した。得られたゾルを冷却後、反応で生成した残留塩素を電気透析により取り除き、表1に示す塩素イオン濃度とした。電気透析は旭化成工業(株)製電気透析装置G3型を用いゾル液のpHを監視しながら実施した。塩素イオンを調整した夫々の水分散酸化チタンゾルに、成膜用助剤として水溶性高分子であるポリビニルアルコールをゾル液重量に対して1,000ppm添加した。このゾルは塩素イオンが50~10,000ppmのものは安定であり、1日以上経過しても生成した酸化チタン微粒子の沈降は認められなかった。しかし、

塩素イオンが30ppmのものはゾル中の酸化チタンの凝集がみられ、また15,000ppmのものはそれを用いた薄膜が薄い白色を呈した。透過型電子顕微鏡でゾル中の粒子を観察したところ粒子の平均粒子径は0.015~0.018μmであり、X線回折装置から前記粒子の同定を行ったところ結晶性の酸化チタンであった。

【0027】(比較例1,2)水分散酸化チタンゾル中の塩素イオン濃度を30ppm(比較例1)及び15,000ppm(比較例2)とした以外は実施例と同様にしてゾルを得た。

【0028】実施例、比較例のゾルを用いてディップコートによりガラス板上に塗布して乾燥後、500℃で1時間空気中で熱処理して酸化チタン薄膜を得た。熱処理後の酸化チタン薄膜の厚さは0.15μmであった。酸化チタンの結晶形を粉末X線回折パターンのリートベルト解析により調べた結果、熱処理前のものはアナターゼ型約50重量%と、ブルーカイト型約50重量%の混合物であり、800℃以上に加熱するとルチル型単独となった。

【0029】成膜の評価

実施例、比較例それぞれの水分散酸化チタンゾルから得た酸化チタン薄膜の光透過率、光触媒能力及び石英ガラス板との密着性を測定した。光透過率の測定方法は、石英ガラス板上に成膜した酸化チタン薄膜を日本分光

(株)製分光光度計にセットして700~200nmまで波長を連続的に変化させることで光透過率を測定した。そして550nmにおける光透過率を本発明における光透過率として表わした。その結果を表1に示す。シュウ酸の分解方法は、成膜した酸化チタン薄膜付石英ガラス板で反応容器を作製し、これに5ミリモル/リットルのシュウ酸を入れ、酸素を吹込みながら100Wの水銀ランプを照射し、4時間後のシュウ酸の分解量を過マンガン酸カリウムの酸化還元滴定により求めた。その結果を表1に示す。また焼成後の石英ガラス板と薄膜との密着性は鉛筆硬度試験法ならびにごばん目剥離試験法(JIS K5400)により求めた。その結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

実施例 および 比較例 番号	酸化チタンゾル中の 塩素イオン濃度 (ppm) () は pH	光透過率 (%)	シュウ酸の 分解率 (%)	鉛筆硬度	剥離強度 (剥離しない個数) (ゴパンの目 100個)
実施例 1	50 (5)	96	43	H	95
" 2	100 (4)	96	44	2H	100
" 3	1,000 (1.7)	96	44	4H	100
" 4	4,000 (1.0)	95	45	6H	100
" 5	7,000 (0.8)	94	45	6H	100
" 6	10,000 (0.7)	90	45	6H	100
比較例 1	30 (0.5)	96	43	B	70
" 2	15,000 (0.5)	55	42	6H	95

【0031】(実施例7, 8、比較例3, 4) 実施例1～6、比較例1, 2と同じく水分散酸化チタンゾルを用い、基材としてプラスチック(ポリエチレンテレフタレート(PET))板を用い、その上に前記酸化チタンゾルの塗膜を形成し、焼成の代りに100℃で乾燥した以*20

*外は前記実施例、比較例と同様にして酸化チタン薄膜を形成し、その薄膜の特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

実施例 および 比較例 番号	酸化チタンゾル中の 塩素イオン濃度 (ppm) () は pH	光透過率 (%)	シュウ酸の 分解率 (%)	鉛筆硬度	剥離強度 (剥離しない個数) (ゴパンの目 100個)
実施例 7	100 (4)	96	44	HB	90
" 8	4,000 (1.0)	95	43	3H	95
比較例 3	30 (5.5)	93	43	HB	70
" 4	15,000 (0.5)	55	42	3H	83

【0033】(実施例9) 蒸留水954mlを図1に示す還流冷却器付きの反応槽に装入し、95℃に加温する。攪拌速度を約200rpmに保ちながら、ここに四塩化チタン(Ti含有量:16.3%、比重1.59、純度99.9%)水溶液46mlを約5ml/minの速度で反応槽に滴下した。この時、反応液の温度が下がらないように注意した。その結果、四塩化チタン濃度が0.25mol/l(酸化チタン換算2重量%)であった。反応槽中では反応液が滴下直後から、白濁し始めたがそのままの温度で保持を続け、滴下終了後さらに昇温し沸点付近(104℃)まで加熱し、この状態で60分間保持して完全に反応を終了した。冷却後、反応で生成した残留塩素を電気透析により取り除き、pH=2(塩素イオン600ppm)とした後、成膜用助剤として水溶性高分子であるポリビニルアルコールを酸化チタン含有量に対して0.1%添加して、酸化チタンゾルとした。このゾルは安定であり、30日以上経過しても生成した酸化チタン微粒子の沈降は認められなかった。

【0034】前記ゾルを濾過後60℃の真空乾燥器を用

いて粉末として取り出し、前記したX線回折法により同定した結果、酸化チタンはブルーカイト型が96.7重量%、ルチル型が0.9重量%、アナターゼ型が2.4重量%であった。また、透過型電子顕微鏡でこの微粒子を観察したところ、1次粒子の平均粒子径は15nmであった。さらにBET法によりこの微粒子比表面積は100m²/gであった。一方、前記ゾルをスピンコーターを用いて石英ガラス基板に均一に塗布して、100℃乾燥器で乾燥し透明膜を得た。この薄膜付き石英ガラス基板の透過率は可視部では95%以上を示し完全に透明であった。さらに、紫外部において吸収が認められ、基礎吸収端から求めたエネルギーギャップは3.75eVであった。この時のエネルギーギャップを求める式は(1)式に示す。

$$\lambda = 1239 / E_g \quad (1)$$

λ: 基礎吸収端 (nm) E_g: エネルギーギャップ (eV)

【0035】(実施例10) 実施例9において、四塩化チタン水溶液の滴下する反応温度を75℃とした以外

は、実施例9と同様にして酸化チタンを析出させた。この粒子を同様にX線回折装置で測定したところブルーカイト型酸化チタンが75重量%、ルチル型酸化チタンが25重量%であった。また、透過型電子顕微鏡でこの微粒子を観察したところ、1次粒子の平均粒子径は10nmであった。さらにBET法によりこの微粒子比表面積は120m²/gであった。電気透析により、pH=1(塩素イオン3000ppm)とした酸化チタンゾルを用いてガラス基板上に塗布して、500℃に焼成することで透明薄膜を作製した。この薄膜を薄膜X線回折で測定したところ、前記同様ブルーカイト型とルチル型の混合酸化チタンであった。また、この薄膜付きガラス基板の透過スペクトルから可視部では95%以上の透過率を示し完全に透明であった。さらに、紫外部による基礎吸収端から求めたエネルギーギャップは3.30eVであった。

【0036】(実施例11) 実施例9において、水と四塩化チタン水溶液の量をそれぞれ862ml、138mlとした以外は同様にした。電気透析でpHを2とした後、このゾルに対してエチルアルコールを等量添加して有機溶媒混合ゾルとした。これをポリエチレンシート上に塗布して乾燥することで酸化チタン薄膜を得た。解析の結果、結晶形はブルーカイト型85重量%、ルチル型15重量%の混合物で、粒子径は15nmであった。可視部の透過率は80%以上であり、エネルギーギャップ*

	シュウ酸の分解率(4時間照射後)
実施例9	55%
" 10	48%
" 11	50%
比較例5	30%
" 6	基板が白濁したので測定せず

【0041】比較例5においては、酸化チタンの凝集体がガラス基板上に形成され表面が不均一であった。比較例6においては、透明な酸化チタン薄膜が得られなかったため、光触媒能力の評価は実施しなかった。

【0042】(実施例12) 実施例9と同様の反応を行い、濃度が0.25mol/lの四塩化チタン(酸化チタン換算2重量%)を加水分解させた。次にこの反応液を濃縮し酸化チタン濃度を10重量%とし、電気透析で残留塩素を取り除き、pH=2(塩素イオン濃度約600ppm)とした後、接着剤としてテトラメチルオルソシリケートSi(OC₂H₅)₄を酸化チタンに対してSiO₂換算で5重量%となるように添加して、酸化チタンゾルとした。

【0043】(実施例13) 実施例12と濃縮、電気透析まで同様な操作を行った後、イソプロピルアルコールで5倍に希釈した後、接着剤としてテトラエチルオルソシリケートSi(OC₂H₅)₄を酸化チタンに対してSiO₂換算で20重量%となるように添加して、有機溶媒混合の酸化チタンゾルとした。

*は3.51eVであった。

【0037】(比較例5) 1次粒子径が7nmであるアナターゼ型酸化チタン粒子を用い、実施例9と同じように酸化チタン濃度が2%水溶液となるように水に超音波分散器を用いて分散させた。この際、解膠剤として塩酸を添加してpH1とし、以下同様の操作をして酸化チタンゾルとした。また、同様にガラス基板上に塗布、100℃での乾燥により透明薄膜を作成した。

【0038】(比較例6) 1次粒子径が50nmであるルチル型の酸化チタン粒子を用いた以外は比較例5と同様に酸化チタンゾルを得た。このゾルも比較例5と同様酸化チタン微粒子の沈降が認められたので解膠剤として塩酸を用いて再分散させて成膜した。この酸化チタンのゾルは時間の経過と共に酸化チタンの微粒子が沈降した。沈降後の上澄み液で成膜した膜に光触媒能力が認められなかったため、ゾルを作成直後に超音波分散器で分散させてから実施例9と同じ方法でガラス基板上に成膜し、光触媒能力の評価を行った。

【0039】成膜した薄膜の評価結果

実施例9～11、比較例5、6のそれぞれの酸化チタンゾルから得た酸化チタン薄膜の光触媒能力を前記したシュウ酸分解法で求めた。その結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

【0044】(実施例14) 実施例12において、テトラエチルオルソシリケートの代りにテトラプロピルオルソシリケートSi(OC₃H₇)₄を酸化チタンに対してSiO₂換算で35重量%となるように添加して、酸化チタンゾルとした。

【0045】(比較例7) 実施例14において、テトラプロピルオルソシリケートSi(OC₃H₇)₄を酸化チタンに対してSiO₂換算で55重量%となるように添加して、酸化チタンゾルとした。

【0046】成膜した薄膜の評価結果

実施例12～14、比較例7のそれぞれの酸化チタンゾルをスピンコーターを用いて石英ガラス板に均一に塗布して室温に放置・乾燥して透明膜を得た。この膜付き石英ガラス板の透過率は可視部では95%以上の透過率を示し完全に透明であった。また、透明膜付きの石英ガラス板の鉛筆硬度試験と密着性の試験を前述の方法で評価した。その結果を表4に示す。

【0047】

【表4】

実施例 および 比較例 番号	酸化ケイ素／酸化チタン比 (重量%)	シュウ酸の 分解率 (%)	鉛筆硬度	剥離強度 (剥離しない個数) (ゴパンの目 100個)
実施例 1 2	5	50	5 H	100
〃 1 3	20	50	5 H	100
〃 1 4	35	40	6 H	100
比較例 7	55	0	7 H	100

【0048】

【発明の効果】本発明の水分散酸化チタンゾルはこれを各種の基材に塗布して酸化チタンの薄膜を形成した場合、薄膜は透明にして光触媒作用に優れる。特に酸化チタンがブルーカイト型の場合、光触媒作用が高い。また薄膜は硬度が高く、かつ基材との密着性に優れたものとなる。従って基材上の薄膜は耐久性があり、この薄膜を例えば照明器具のガラス管や照明器具のカバー等に使用すれば光を遮断することなく長期に亘って光触媒作用が維持される。本発明の水分散酸化チタンゾルは四塩化チタンを原料とする水系で製造することが可能であるので、原料は安価であり、またゾルが容易に薄膜を形成で

き、経済的にも有利である。

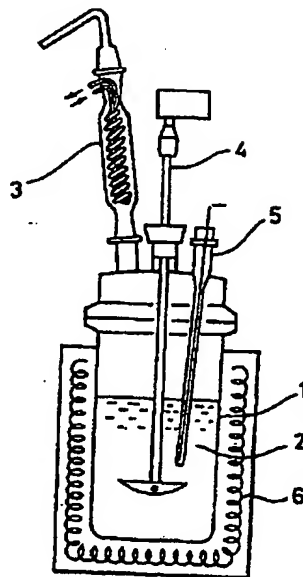
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法に用いられる反応槽の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 四塩化チタン水溶液
- 3 還流冷却器
- 4 攪拌機
- 5 温度計
- 6 加熱装置

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 村瀬 典子

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内